

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2002 年 9 月 12 日 (12.09.2002)

PCT

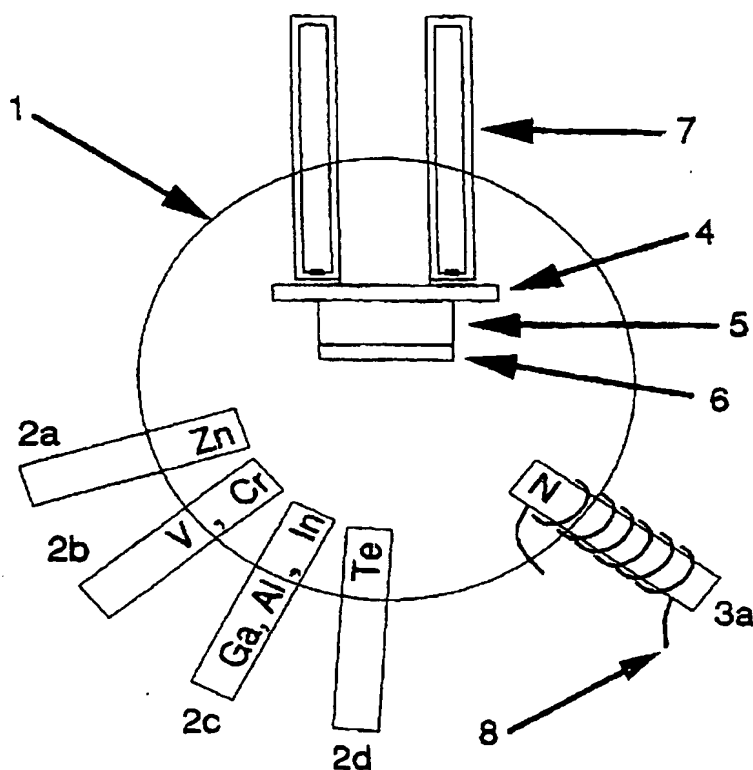
(10) 国際公開番号
WO 02/070793 A1

- (51) 国際特許分類: C30B 29/48, 29/40 CORPORATION) [JP/JP]; 〒332-0012 埼玉県 川口市 本町 4-1-8 Saitama (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP02/01889
- (22) 国際出願日: 2002 年 2 月 28 日 (28.02.2002) (72) 発明者; および
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 吉田 博 (YOSHIDA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒666-0111 兵庫県 川西市 大和東 2-8 2-4 Hyogo (JP). 佐藤 和則 (SATO, Kazunori) [JP/JP]; 〒562-0004 大阪府 箕面市 牧落 5-2-3 6 第一福和荘 A-1 2 Osaka (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2001-59164 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
特願2001-59195 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
特願2001-59303 2001 年 3 月 2 日 (02.03.2001) JP
- (74) 代理人: 西 義之 (NISHI, Yoshiyuki); 〒235-0036 神奈川県 横浜市 磯子区 中原 4-2 6-3 2-2 1 1 西 特許事務所 Kanagawa (JP).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 科学技術振興事業団 (JAPAN SCIENCE AND TECHNOLOGY
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.

[続葉有]

(54) Title: II-VI GROUP OR III-V GROUP BASED SINGLE CRYSTAL FERROMAGNETIC COMPOUND AND METHOD FOR ADJUSTING ITS FERROMAGNETIC CHARACTERISTICS

(54) 発明の名称: II-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法



(57) Abstract: A II-VI Group or III-V Group based single crystal ferromagnetic compound, wherein a II or III Group element is substituted with at least one transition metal selected from the group consisting of V and Cr in the cases of a II-VI Group based compound selected from the group consisting of ZnTe, ZnSe, ZnS, CdTe, CdSe and CdS and a III-V Group based compound selected from the group consisting of GaAs, InAs, InP and GaP, or is substituted with at least one transition metal selected from the group consisting of V, Cr and Mn in the case of a III-V Group based compound selected from the group consisting of GaN, AlN, InN and BN; and a method for adjusting the ferromagnetic characteristics and/or the ferromagnetism transition temperature of the ferromagnetic

[続葉有]



(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

compound, which comprises adding another transition metal element, an n-type dopant or a p-type dopant. The II-VI Group or III-V Group based single crystal ferromagnetic compound can transmit a light and also exhibits a high ferromagnetism transition temperature.

(57) 要約:

光を透過するⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系化合物を用いて、強磁性が得られる単結晶化合物を提供する。また、その化合物の強磁性転移温度などの強磁性特性を調整する方法を提供する。ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるⅡ－Ⅵ族系化合物、GaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物においては、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属が、GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物においては、V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属が、Ⅱ族またはⅢ族元素を置換して混晶を形成しているⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系単結晶強磁性化合物。その他の遷移金属元素やn型ドーパント、p型ドーパントを添加して強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整する。

明 細 書

II-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物及びその強磁性特性の調整方法

技術分野

本発明は、光を透過するII-VI族またはIII-V族化合物において強磁性特性を実現させた単結晶強磁性化合物および該化合物の強磁性特性の調整方法に関する。

背景技術

光を透過しながら高い強磁性特性を有する単結晶の強磁性薄膜が得られれば、大量の情報伝達に必要な磁気光学効果を用いた光アイソレータや高密度磁気記録が可能になり、将来の大量情報伝達に必要な電子磁気材料を作製することができる。そのため、光を透過し、かつ強磁性を有する材料が望まれている。

II-VI族系化合物は、そのバンドギャップ (E_g) が大きく [ZnS ($E_g = 3.8$ eV), ZnSe ($E_g = 2.7$ eV), ZnTe ($E_g = 2.4$ eV), CdS ($E_g = 2.5$ eV), CdSe ($E_g = 1.7$ eV), CdTe ($E_g = 1.4$ eV)]、赤色から紫外までの波長の光を透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大きく、この材料で強磁性が得られれば、コヒーレントなスピン状態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

しかし、従来は、該II-VI族系化合物にMnをドーピングした例（特許第2756501号公報）はあるが、反強磁性状態または反強磁性スピングラス状態となっており、室温以上の高い強磁性転移温度（キュリー点）を持つII-VI族系化合物の強磁性状態の実現は報告されていない。

1 また、GaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ
Ⅰ －Ⅴ族系化合物は、赤色から紫外の波長の光でも透過するという性質を有し、こ
の材料で高い強磁性転移温度を持つ強磁性が得られればコヒーレントなスピン状
態を利用した光量子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期
5 待される。

しかし、従来は、該Ⅲ－Ⅴ族系化合物にMnをドーブした例はあるが強磁性転
移温度（キュリー点）が100°K程度と低く、高いキュリー点をもつⅢ－
Ⅴ族系化合物の強磁性状態の実現は報告されていない。

Ⅲ－Ⅴ族系窒化物は、そのバンドギャップ（Eg）が大きく[GaN（Eg=3.3
10 eV）、AlN（Eg=6.4eV）、BN（Eg=6.4eV）]、赤色から紫外の波長の光
でも透過するという性質を有すると共に、そのエキシトンの結合エネルギーが大
きく、この材料で強磁性が得られればコヒーレントなスピン状態を利用した光量
子コンピュータなどの光デバイス作製のために大きな発展が期待される。

しかし、従来は、Ⅲ－Ⅴ族系窒化物に遷移金属をドーブした強磁性状態の例は
15 なく、室温以上の高い強磁性転移温度（キュリー点）をもつⅢ－Ⅴ族系窒化物
の強磁性状態の実現は報告されていない。

（発明が解決しようとする課題）

前述のように、Ⅱ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系化合物を用いて安定した強磁性特性
20 が得られれば、その化合物をエキシトンの結合エネルギーが大きいⅡ－Ⅵ族また
はⅢ－Ⅴ族系化合物からなる半導体レーザなどの発光素子と組み合わせて利用す
ることができたり、磁気状態を反映した円偏光した光を発生させたりすることが

1 でき、磁気光学効果を利用する磁気光学スピンドバイス開発のために用途が非常に大きくなる。

 さらに、前述のように、光を照射し、磁化状態を変化させることにより、強磁性体メモリを構成する場合、強磁性転移温度（キュリー温度）を光の照射により
5 変化するような温度（室温よりわずかに高い温度）に設定するなど、強磁性特性が所望の特性になるように作成する必要がある。

 本発明は、このような状況に鑑みてなされたもので、光を透過するⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系化合物を用いて、強磁性が得られる単結晶化合物を提供することを目的とする。

10 本発明の他の目的は、Ⅱ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系単結晶強磁性化合物を作成するに当り、例えば、強磁性転移温度などの、その強磁性特性を調整することができる化合物の強磁性特性を調整する方法を提供することにある。

発明の開示

15 本発明者らは、光を透過する材料として特に適したⅡ－Ⅵ族系化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuなどの遷移金属元素は、ZnやCdのイオン半径と近く、ZnやCdの50at%程度以上を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られること、特に、V、Crの少なくとも一方の遷
20 移金属元素をⅡ－Ⅵ族系化合物に混晶化させ、d電子やdホールが結晶中を遍歴することにより、また、キャリアをドーピングすることにより、安定した強磁性状態にすることができることを見出した。

1 そして、本発明者らは、さらに、V、Crの遷移金属およびMnなどのその他
の遷移金属元素は、電子スピン $s = 3/2$ 、 $4/2$ 、 $5/2$ を持つ高スピン状態
となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の
磁気特性を有する単結晶性で、かつ、強磁性のII-VI族系化合物が得られること
5 を見出した。

 また、本発明者らは、赤色から遠赤外の光を透過する材料として特に適したGaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれる非窒化物から
なるIII-V族系化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を
重ねた結果、Ti、V、Cr、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、または
10 Ruなどの遷移金属元素は、GaやInのイオン半径と近く、GaやInの25
at%程度以上を置き換え（混晶化させ）ても十分に単結晶が得られること、Mn
を該III-V族系化合物半導体に混晶させると、Mnの電子状態（d電子5個）よ
りホールドーピングすることにより、強磁性が得られること、Mnよりd電子が少な
くなるCr、Vなどを該III-V族系化合物に混晶させることにより、高濃度に
15 Mnやホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出し、V、Crなど
の遷移金属元素を該III-V族系化合物に混晶化させることにより、これらの金属
単体を混晶させるだけで安定した従来のMnドーピングによるものより格段高いキュー
リ一点を持つ強磁性状態にすることができることを見出した。

 そして、本発明者らは、さらに、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、電子
20 スピン $s = 1$ 、 $3/2$ 、 2 をもつ高スピン状態となり、これらの遷移金属元素の
濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、か
つ、強磁性のIII-V族系化合物が得られることを見出した。

1 さらに、本発明者らは、光を透過する材料として特に適したワイドバンドギャップをもつ窒化物からなるⅢ－Ⅴ族系化合物を用い、強磁性特性を有する単結晶を得るため鋭意検討を重ねた結果、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、非平衡結晶成長法により低温でGaやAlの25at%程度を置き換え（混晶化させ）

5 ても十分に単結晶が得られること、V、Cr、Mnを該Ⅲ－Ⅴ族系化合物半導体に混晶させると、電子状態の変化によりホールまたは電子をドーピング（電子を増やしたり減らす）ことにより、強磁性が得られること、V、Cr、Mnなどを該Ⅲ－Ⅴ族系化合物に混晶させることにより、d電子にホールを添加したのと同様の効果が得られることを見出し、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素を該Ⅲ－
10 Ⅴ族系化合物に混晶化させることにより、これらの金属単体を混晶させるだけで安定した強磁性状態にすることができることを見出した。

 そして、本発明者らは、さらに、V、Cr、Mnなどの遷移金属元素は、電子スピン $s = 1, 3/2, 2$ をもつ高スピン状態となり、これらの遷移金属元素の濃度や混合割合を調整することにより、所望の磁気特性を有する単結晶性で、
15 かつ、強磁性の窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物が得られることを見出した。

 すなわち、遷移金属元素の濃度を変化させたり、これらの2種類以上の組合せや、その割合を変えた混晶にしたり、さらに、n型および／またはp型のドーパントを添加したりすることにより、強磁性転移温度を変化させ得ること、反強磁性や常磁性状態より強磁性状態を安定化させ得ること、その強磁性状態のエネルギー（例えば、僅かの差で反強磁性になるが、通常は強磁性状態を維持するエネルギー）を調整し得ること、遷移金属元素により最低透過波長が異なるので、2
20 種類以上を選択的に混晶することにより、所望のフィルタ機能をもたせ得ること

を見出した。

本発明によるⅡ－Ⅵ族または非窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物の強磁性特性の調整方法は、ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるⅡ－Ⅵ族系化合物、またはGaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、
(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、または

(3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方、

のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

またZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるⅡ－Ⅵ族系化合物、またはGaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、
(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

本発明による窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物の強磁性特性の調整方法は、GaN、A

1 I n N、I n N、またはB Nからなる群から選ばれるⅢ－V族系化合物に、

 (1) V、C r、またはM nからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属
元素、

 (2) 前記(1)の遷移金属元素、およびT i、F e、C o、N i、C u、R h、

5 またはR uからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、ま
たは、

 (3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ド
ーパントの少なくとも一方のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または

 (3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および／または強磁性転移温度
10 を調整することを特徴とする。

 また、G a N、A l N、I n N、またはB Nからなる群から選ばれる窒化物Ⅲ
－V族系化合物に、

 (1) V、C r、またはM nからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属
元素、

15 (2) 前記(1)の遷移金属元素、およびT i、F e、C o、N i、C u、R h、
またはR uからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、
のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および／
または強磁性転移温度を調整することを特徴とする。

 また、上記の各調整方法において、前記(2)に列記される遷移金属元素を混
20 晶させ、強磁性のエネルギーを調整すると共に、該金属元素自身により導入され
たホールまたは電子による運動エネルギーによって全エネルギーを低下させるこ
とにより、強磁性状態を安定化させることができる。

1 また、前記（２）に列記される遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

5 さらに、前記（２）に列記される遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御すると共に、該金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより、所望の光フィルタ特性を有するⅡ－Ⅵ族系またはⅢ－Ⅴ族系強磁性化合物とすることができる。

10 上記の各化合物において、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされても、ドーパントはⅡ－Ⅵ族系化合物またはⅢ－Ⅴ族系化合物の母体に入るため、遷移金属元素間の影響のように直接的ではないが、Ⅱ－Ⅵ族系化合物またはⅢ－Ⅴ族系化合物に近いd電子に作用して、ホールまたは電子が変動し、その強磁性特性を調整することができる。

15 図面の簡単な説明

20 第1図は、本発明のⅡ－Ⅵ族系強磁性化合物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。第2図は、V、Crなどの遷移金属をZnTeに混晶させたときの反強磁性体の全エネルギーと強磁性体の全エネルギーとの差 ΔE を示す図である。第3図は、ZnTeに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度および磁気モーメントの変化を示す図である。第4図は、2種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。第5図は、Crを例としたn型およびp型のドーパントを添加したと

1 きの磁性状態の変化を示す説明図である。第6図は、ZnTe中のVの電子状態
密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属状態であり、下向きスピン
は半導体である）状態を示す図である。第7図は、ZnTe中のCrの電子状態
5 密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属状態であり、下向きスピン
は半導体である）状態を示す図である。第8図は、本発明の非窒化物Ⅲ－V族系
強磁性化合物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。第9図は、V、Crな
どの遷移金属をGaAsに混晶させたときの反強磁性スピングラス状態の全エネ
ルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE を示す図である。第10図は、
GaAsに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転移温度の変化を示
10 す図である。第11図は、2種類以上の遷移金属元素を混晶させたときのその割
合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。第12図は、Crを
例としたn型またはp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説
明図である。第13図は、GaAs中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリ
ック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。第
15 14図は、GaAs中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向き
スピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。第15図は、本
発明の窒化物Ⅲ－V族系強磁性化合物薄膜を形成する装置の一例の説明図である。
第16図は、V、Cr、Mnなどの遷移金属をGaNに混晶させたときの反強磁性ス
ピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE を示す図で
20 ある。第17図は、GaNに混晶させる遷移金属の濃度を変えたときの強磁性転
移温度の変化を示す図である。第18図は、2種類以上の遷移金属元素を混晶さ
せたときのその割合による強磁性転移温度の変化の状態を説明する図である。第

1 19図は、Crを例としたn型またはp型のドーパントを添加したときの磁性状態の変化を示す説明図である。第20図は、GaN中のVの電子状態密度であり、
ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す
図である。第21図は、GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリッ
5 ク（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示す図である。

発明を実施するための最良の形態

次に、図面を参照しながら本発明の単結晶強磁性化合物およびその強磁性特性の調整方法について説明する。

10 本発明のII-VI族系強磁性化合物は、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素がII-VI族系化合物のII族元素を置換して混晶を形成している。ここに、II-VI族系化合物とは、ZnまたはCdを含むカルコゲン化合物、具体例としては、ZnS、ZnSe、ZnTe、CdS、CdSe、
CdTeである。この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はZnやCd
15 などのII族元素とイオン半径が近く、ZnやCdの50at%程度以上を置換しても閃亜鉛鉱型構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、閃亜鉛鉱型強磁性の性質を呈する。

前述のように、本発明者らは、II-VI族系化合物を用いて強磁性材料を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、VまたはCrの遷移金属元素は、反強磁性を示すMnより3d電子が減少することにより、第2図に、ZnTeにおける反強
20 磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が示されるように、いずれも、VまたはCrのみを単独で混晶させるだけで強磁性を

1 示すことを見出した。

第2図に示す混晶割合は、ZnTeのZnに対して、5、10、15、20、
25 at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多く
しても結晶性および透明性を害することがなく、1 at%から99 at%、好まし
5 くは、5 at%~80 at%であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元
素は1種類である必要はなく、後述するように、2種類以上を混晶（合金化）す
ることができる。

このような遷移金属元素を含有するZn化合物の薄膜を成膜するには、例えば、
第1図に概略を示すようなMBE装置を使用することができる。MBE装置を用
10 いて、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンバー1内の基板
ホルダー4に、ZnTe化合物を成長する、例えば、GaNやサファイアなどの
基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合
物を構成する元素の材料（ソース源）Znを入れたセル2a、Teを入れたセル
15 2d、V、Crなどの遷移金属元素を入れたセル（1個しか示されていないが、
2種類以上を混晶させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパント
のGa、Al、In、Cl、Brなどを入れたセル2c、p型ドーパントのラジ
カルチッ素Nを発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、Zn
や遷移金属などの固体原料はこれらの金属の酸化物をセルに入れて加熱して原子
20 状にすることもできる。

なお、固体（単体）を入れるセル2a~2dは、それぞれに加熱装置（図示さ
れていない）が設けられ、加熱により固体ソースを原子状にして蒸発させられる

1 ようになっており、ラジカルセル 3 a は、第 1 図に示されるように、R F（高周波）コイル 8 により活性化させている。

この Z n、遷移金属元素および n 型ドーパント材料としては、純度 99.999999% の固体ソースを原子状にし、また、N⁺または励起状態の N₂ は、N₂ 分子
5 もしくは N₂O を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、G a、A l、I n や遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

そして、Z n T e を成長させながら、n 型ドーパントの G a、A l、または I n を流量 1.33×10^{-5} Pa で、さらに、p 型ドーパントである原子状 N を
10 6.65×10^{-5} Pa で、また、例えば、V または C r の原子状遷移金属元素を 1.33×10^{-5} Pa で、同時に、基板 5 上に流しながら、350～750℃ で成膜することにより、V または C r を混晶させた Z n T e 薄膜 6 を成長させることができる。

以上の説明では、n 型ドーパントや p 型ドーパントをドーピングする例で説明
15 しているが、前述の第 2 図および後述する表 1 および表 2 の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、V または C r のみドーピングした例である。

このようにして、V または C r を混晶させた Z n T e 薄膜は、第 2 図に示されるように、V または C r が、反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が、それぞれ、 16×13.6 meV、 15×13.6 meV と大きく、強磁性を示していることが分かる。
20

なお、第 2 図のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとしてシミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示してあ

る。Mn、Fe、Co、Niは反強磁性スピングラスとなる。

この例では、ZnTe化合物に遷移金属元素をドーピングさせたが、ZnTeのZnの一部がMgやCdなどの他のII族元素と置換したZnTe系化合物でもバンドギャップが可変であることを除けば、ZnTeと同様の構造であり、バンドギャップの大きさが制御できるので、同様に強磁性の単結晶が得られる。

本発明の強磁性ZnTe系化合物によれば、Znとイオン半径がほぼ同じの遷移金属元素を混晶させているため、 Zn^{2+} が遷移金属元素の V^{2+} や Cr^{2+} などと置換されて、閃亜鉛鉱型構造を維持する。

しかも、VまたはCrは、Mnよりd電子が減少する電子構造になっており、第2図に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、この強磁性ZnTeは、後述する表1および表2にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、例えば、Fe単体（磁気モーメント $2 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($2 \mu\text{B}$))より大きな磁気モーメント $4.01 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($4.01 \mu\text{B}$ (ボーア磁子))のCr含有ZnTe系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁性磁石が得られる。

なお、第6図は、ZnTe中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属状態であり、下向きスピンは半導体である）状態を示している。また、第7図は、ZnTe中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属状態であり、下向きスピンは半導体である）状態を示している。

次に、VまたはCrの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の25 at%濃度のものの他に、濃度が5、10、15、20 at%のものを作成

し、それぞれの磁気モーメント ($\times 9.247 \text{ J/T}$) および強磁性転移温度 (度 K) を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度は S Q U I D (superconducting quantum interference device ; 超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

その結果が表 1 および表 2 に示されている。表 1 および表 2 から、混晶割合が大きくなる (濃度が高い) ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を第 3 図に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も濃度の増加に伴って増大する。

(表 1)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	3.06	30
Cr	5	4.16	120

(表 2)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	3.00	700
Cr	25	4.01	600

前述のように、V または Cr は、電子スピン $s = 3/2$ 、 $4/2$ をもつ高スピン状態となり、この表 1 および表 2、ならびに第 3 図からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、30

1 0度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

さらに、本発明者らは、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種類以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せ持たせることができることを見出した。

5 例えば、VやCrの遷移金属と反強磁性のMnを混晶させ、VとMn、CrとMnとを合せて25at%とし、 $\text{Cr}_{0.25-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.75}\text{Te}$ のxを種々変化させた。その結果、第4図に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x=0.13$ で0度Kとすることができ、 $x=0\sim0.13$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

10 また、VとMnを同様に合せて25at%混晶させ、 $\text{V}_{0.25-x}\text{Mn}_x\text{Zn}_{0.75}\text{Te}$ のxを種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

前述の各例は、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種類以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型
15 ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、ZnTeの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d電子
20 への作用により、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、VやCrを混晶させながらn型ドーパントをドーピングすることは、前述のVやCr

1 にさらにMnを添加するのと同様の効果が得られ、Crと共にp型ドーパントをドーピングすることは、前述のCrにVを添加するのと同様の効果が得られる。

例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エネルギー）＝ ΔE 、の変化が顕著であるCrをZnTeに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する ΔE の関係を第5図に示す。

10 このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。Vなどの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。

15 なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、磁気モーメントそのものはZnTeに混晶させた遷移金属の種類により定まる値を維持する。

n型ドーパントとしては、B、Al、In、Ga、ZnもしくはCl、Br、またはHを使用することができ、ドーピングの原料としては、これらのカルコゲン化合物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングすれば、前述の混晶割合の1～10%程度に相当する。

20 また、p型ドーパントとしては、前述のように N^+ または励起状態の N_2 である原子状Nを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにく

いが、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、II-VI族系化合物に混晶させる遷移金属がVかCrかにより、その透過する最小の波長が異なり、VまたはCrの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することにより、光の透過特性である透過率や屈折率はあまり変わらないものの透過する光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができることを見出した。

すなわち、所望の波長の光を透過させる強磁性のII-VI族系化合物が得られる。VまたはCrを25at%ZnTeに混晶させたときの透過する光の最小波長は表3に示す通りになった。

(表3)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
ZnTe : V	25	495
ZnTe : Cr	25	562

すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

また、本発明の非窒化物III-V族系強磁性化合物は、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がIII-V族系化合物のIII族元素を置換して混晶を形成している。ここに、非窒化物III-V族系化合物とは、GaまたはInを含む砒素化合物またはリン化合物、具体例としては、GaAs、InAs、

1 GaP、InPである。この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はGa
やInなどのⅢ族元素とイオン半径が近く、GaやInの25at%程度以上を置
換しても閃亜鉛鉱型構造の単結晶を維持すると共に、赤色から遠赤外の光に対し
ての透明性を維持しながら、閃亜鉛鉱型強磁性の性質を呈する。

5 前記の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、ま
たはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素が含有されることに
より、その金属元素のd電子の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドー
プするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を
調整することができる。

10 前述のように、本発明者らは、Ⅲ－Ⅴ族系化合物を用いて強磁性材料を得るた
めに鋭意検討を重ねた。その結果、VまたはCrの遷移金属元素は、反強磁性を
示すFeより3d電子が減少することにより、第9図に、GaAsにおける反強
磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が示
されるように、いずれも、VまたはCrのみを単独で混晶させるだけで強磁性を
15 示すことを見出した。

第9図に示す混晶割合は、GaAsのGaに対して、5、10、15、20、2
5at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多くし
ても結晶性および透明性を害することがなく、1at%から100at%、好ましくは
5at%～25at%であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元素は1種
20 類である必要はなく、後述するように2種類以上を混晶（合金化）することがで
きる。

このような遷移金属元素を含有するGaAs化合物の薄膜を成膜するためには、

1 1 例え、第 8 図に概略を示すような MBE 装置を使用することができる。MBE 装置を用いて、 1.33×10^{-6} Pa 程度の超高真空を維持できるチャンバー 1 内の基板ホルダー 4 に、GaAs 化合物を成長する基板、例えば、サファイアなどの基板 5 を設置し、ヒータ 7 により基板 5 を加熱できるようになっている。

5 5 そして、基板ホルダー 4 に保持される基板 5 と対向するように、成長する化合物を構成する元素の材料（ソース源）Ga を入れたセル 2 a、V、Cr などの遷移金属元素を入れたセル（1 個しか示されていないが、2 種類以上を混晶させる場合は 2 個以上設けられている）2 b、n 型ドーパントの Sn を入れたセル 2 c、n 型ドーパントのラジカル酸素 O を発生させる RF ラジカルセル 3 a、p 型ドーパントである Zn を入れたセル 2 d が設けられている。なお、Ga や In や遷移金属などの固体原料はこれらの金属の酸化物をセルに入れて加熱して原子状にすることもできる。

1 0 この Ga、In、遷移金属元素および n 型ドーパント材料としては、純度 99.99999 % の固体ソースを原子状にし、また、 O^+ または励起状態の O_2 は、
1 5 O_2 分子を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、Sn や遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

2 0 そして、GaAs を成長させながら、n 型ドーパントの Sn を流量 1.33×10^{-5} Pa で、さらに、p 型ドーパントである原子状 Zn を 6.65×10^{-5} Pa で、また、例えば、V または Cr の原子状遷移金属元素を 1.33×10^{-5} Pa で、同時に、基板 5 上に流しながら、 $350 \sim 750^\circ\text{C}$ で成膜することにより、V または Cr を混晶させた GaAs 薄膜 6 を成長させることができる。

1 以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明しているが、前述の第9図および後述する表4および表5の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、VまたはCrのみをドーピングした例である。

5 このようにして、VまたはCrを混晶させたGaAs薄膜は、第9図に示されるように、VまたはCrが、反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が、それぞれ、 $1.3 \times 10^{-3} \text{ eV}$ 、 $2.1 \times 10^{-3} \text{ eV}$ と大きく、強磁性を示していることが分かる。

10 なお、第9図のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとしてシミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示している。Fe、Co、Niは反強磁性スピングラスとなる。

この例では、GaAs化合物に遷移金属元素をドーピングさせたが、GaAsのGaの一部がInやBなどの他のIII族元素と置換したGaAs系化合物でも、GaAsと同様の構造であり、バンドギャップが異なるのみであり、同じように強磁性の単結晶が得られる。

15 本発明の強磁性GaAs系化合物によれば、Gaとイオン半径がほぼ同じの遷移金属元素を混晶させているため、 Ga^{3+} が遷移金属元素の V^{2+} や Cr^{2+} などと置換されて、閃亜鉛鉱型構造を維持する。

20 しかも、VまたはCrは、Mnよりd電子が減少する電子構造になっており、第9図に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、この強磁性GaAsは、後述する表4および表5にも示されるように、その磁気モーメントが大きく、 $3.00 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($3.00 \mu\text{B}$ (ボーア磁子))の磁気モーメントを持つCr含有GaAs系化合物が得られ、非常に磁性

の強い強磁性磁石が得られる。

なお、第13図は、GaAs中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンの金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。また、第14図は、GaAs中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きスピンが金属で下向きスピンは半導体）状態を示している。

次に、VまたはCrの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べた。前述の25at%濃度の遷移金属元素を含有させたものの他に、濃度が5、10、15、20at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント（ $\times 9.247 \text{ J/T}$ ）および強磁性転移温度（度K）を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度はSQUID（superconducting quantum interference device；超伝導量子干渉素子）による帯磁率の測定から得られたものである。

その結果が表4および表5に示されている。表4および表5から、混晶割合が大きくなる（濃度が高い）ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を第10図に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も遷移金属元素濃度の増加に伴って増大する。

（表4）

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	2.00	35
Cr	5	3.03	80

(表 5)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	2.00	420
Cr	25	3.00	720

前述のように、VまたはCrは、電子スピン $s = 1, 3/2, 2$ をもつ高スピン状態となり、この表4および表5、ならびに第10図からも明らかなように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

さらに、本発明者らは、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。

例えば、VまたはCrとその他の反強磁性のFeを混晶させ、VとFe、CrとFeを合わせて25at%とし、 $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}As$ のxを種々変化させた。その結果、第11図に示されるように、強磁性転移温度を大きく変化させることができ、 $x = 0.12$ で0度Kとすることができ、 $x = 0 \sim 0.12$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

また、CrとFeを同様に合わせて25at%混晶させ、 $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}As$ のxを種々変化させることができる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

前述の各例は、VまたはCrの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属

1 元素を1種以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、n型ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

5 この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、GaAsの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドーピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d電子に作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与える。

10 例えば、n型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、VやCrを混晶させながらn型ドーパントをドーピングすることは、前述のVやCrにさらにFeを添加するのと同様の効果が得られ、Crと共にp型ドーパントをドーピングすることは、前述のCrにVを添加するのと同様の効果が得られる。

15 例えば、n型ドーパントまたはp型ドーパント（電子またはホール）のドーピングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エネルギー）＝ ΔE 、の変化が顕著であるCrをGaAsに混晶させた例で、不純物をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する ΔE の関係を第12図に示す。

20 このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。Vなどの遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転移温度を調整することができる。

1 なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、
磁気モーメントそのものはGaAsに混晶させた遷移金属の種類により定まる値
を維持する。

5 n型ドーパントとしては、Sn、Se、S、TeもしくはHを使用することが
でき、ドーピングの原料としては、これらの酸化物を使用することもできる。ま
た、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例え
ば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーブすれば、前述の混晶割合の1～10%
程度に相当する。

10 また、p型ドーパントとしては、前述のように原子状Znを用いることができ
る。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時
に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

15 本発明者らは、さらに鋭意検討を重ねた結果、非窒化物III-V族系化合物に混
晶させる遷移金属がVかCrかにより、その透過する最小の波長が異なり、Vま
たはCrの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することに
より、光の透過特性である透過率や屈折率はあまり変わらないものの透過する光
の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタ
を形成することができることを見出した。

20 すなわち、所望の波長の光を透過させるIII-V族系強磁性化合物が得られる。
VまたはCrを25at%GaAsに混晶させたときの透過する光の最小波長は表
6に示す通りになった。

(表 6)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	最小波長 (nm)
GaAs : V	25	700
GaAs: Cr	25	650

すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

さらに、本発明の窒化物Ⅲ－Ⅴ族系強磁性化合物は、V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がⅢ－Ⅴ族系化合物のⅢ族元素を置換して混晶を形成している。ここに、窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物とは、Ga、Al、In、またはBを含む窒化物、具体例としては、GaN、AlN、InN、BNである。この構成にすることにより、前述の遷移金属元素はGa、AlやInなどのⅢ族元素とイオン半径が比較的近く、非平衡結晶成長法により低温で25 at%位まで置換してもウルツァイト型構造の単結晶を維持すると共に、その透明性を維持しながら、ウルツァイト型構造で強磁性の性質を呈する。

前記の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種の金属元素が含有されることにより、その金属元素のd電子の状態がそれぞれ異なり、ホールまたは電子をドーピングするよりも直接的に強磁性特性が変化し、強磁性転移温度などの強磁性特性を調整することができる。

前述のように、本発明者らは、窒化物Ⅲ－Ⅴ族系化合物を用いて強磁性材料を得るために鋭意検討を重ねた。その結果、V、Cr、またはMnの遷移金属元素

1 は、反強磁性スピングラス状態を示すFeより3d電子が減少することにより、
第16図に、GaNにおける反強磁性スピングラス状態の全エネルギーと強磁性
状態の全エネルギーとの差 ΔE が示されるように、いずれも、V、Cr、または
Mnのみを単独で混晶させるだけで強磁性を示すことを見出した。

5 第16図に示す混晶割合は、GaNのGaに対して、5、10、15、20、
25at%の例であるが、混晶割合としては、数%でも強磁性を示し、また、多く
しても結晶性および透明性を害することがなく、1at%から100at%、好まし
くは5at%~25at%であれば、十分な強磁性を得やすい。この遷移金属元素は
1種類である必要はなく、後述するように2種類以上を混晶（合金化）すること
10 ができる。

このような遷移金属元素を含有するGaN化合物の薄膜を成膜するためには、
例えば、第15図に概略を示すようなMBE装置を使用することができる。MBE
装置を用いて、 1.33×10^{-6} Pa程度の超高真空を維持できるチャンバー
1内の基板ホルダー4に、GaN化合物を成長する基板、例えば、SiCやサファ
15 イアなどの基板5を設置し、ヒータ7により基板5を加熱できるようになっている。
る。

そして、基板ホルダー4に保持される基板5と対向するように、成長する化合
物を構成する元素の材料（ソース源）Gaを入れたセル2a、V、Cr、Mnな
どの遷移金属元素を入れたセル（1個しか示されていないが、2種類以上を混晶
20 させる場合は2個以上設けられている）2b、n型ドーパントのSi、GeやO
などを入れたセル2c、p型ドーパントのMg、BeやCを入れたセル2d、ラ
ジカルチッ素Nを発生させるRFラジカルセル3aが設けられている。なお、

1 Ga や遷移金属などの固体原料はこれらの金属の窒化物をセルに入れて加熱して原子状にすることもできる。

このGa、遷移金属元素およびn型ドーパント材料としては、純度99.99
999%の固体ソースを原子状にし、また、 N^+ または励起状態の N_2 は、 N_2 分子
5 もしくは NH_3 を前述のラジカルセルにより活性化して使用する。なお、Gaや遷移金属元素は分子ガスにマイクロ波領域の電磁波を照射することにより原子状にすることもできる。

そして、GaNを成長させながら、n型ドーパントのSiやOを流量 1.33×10^{-5} Paで、さらに、p型ドーパントである原子状Mg、BeやCを 6.6
10 5×10^{-5} Paで、また、例えば、V、Cr、またはMnの原子状遷移金属元素を 1.33×10^{-5} Paで、同時に、基板5上に流しながら、 $350 \sim 800^\circ\text{C}$ で成膜することにより、V、Cr、またはMnを混晶させたGaN薄膜6を成長させることができる。

以上の説明では、n型ドーパントやp型ドーパントをドーピングする例で説明
15 しているが、前述の第16図および後述する表7および表8の例は、いずれのドーパントもドーピングしないで、V、CrまたはMnのみをドーピングした例である。

このようにして、V、Cr、またはMnを混晶させたGaN薄膜は、第16図
に示されるように、V、Cr、またはMnが、反強磁性スピングラス状態の全エ
20 ネルギーと強磁性状態の全エネルギーとの差 ΔE が、それぞれ、 2.04×13.6 meV、 2.57×13.6 meV、 0.55×13.6 meVと大きく、強磁性を示していることが分かる。

1 なお、第16図のデータは、第一原理計算（原子番号を入力パラメータとして
シミュレーションする）によるデータであり、各遷移金属の濃度依存性を示して
ある。Fe、Co、Niは反強磁性スピングラスとなる。

5 この例では、GaN化合物に遷移金属元素をドーピングしたが、GaNのGaの一
部がAlやBなどの他のIII族元素と置換したIII-V族系化合物では、バンドギャ
ップの大きさが制御でき、しかも、GaNと同様の構造であり、バンドギャップ
が異なるのみであるので同じように強磁性の単結晶が得られる。

10 本発明の強磁性GaN系化合物によれば、Gaとイオン半径がほぼ同じの遷移
金属元素を混晶させているため、Ga³⁺が遷移金属元素のV²⁺、Cr²⁺やMn²⁺
2+などと置換されて、ウルツァイト型構造を維持する。

15 しかも、V、Cr、またはMnは、ホールが増加する電子構造になっており、第
16図に示されるように、このままの状態が強磁性状態で安定する。しかも、こ
の強磁性GaNは、後述する表7および表8にも示されるように、その磁気モー
メントが大きく、 $2.94 \times 9.274 \text{ J/T}$ ($2.94 \mu\text{B}$ (ボーア磁子)) の
20 磁気モーメントを持つCr含有GaN系化合物が得られ、非常に磁性の強い強磁
性磁石が得られる。

20 なお、第20図は、GaN中のVの電子状態密度であり、ハーフメタリック
（上向きスピンのみが金属で下向きスピンのみは半導体）状態を示している。また、第
21図は、GaN中のCrの電子状態密度であり、ハーフメタリック（上向きス
25 ピンのみが金属で下向きスピンのみは半導体）状態を示している。

30 次に、V、Cr、またはMnの濃度を変えることによる磁気特性の変化を調べ
た。前述の25at%濃度の遷移金属元素を含有させたものの他に濃度が5、10、

1 15、20 at%のものを作製し、それぞれの磁気モーメント ($\times 9.247 \text{ J/T}$) および強磁性転移温度 (度 K) を調べた。磁気モーメントおよび強磁性転移温度は SQUID (superconducting quantum interference device ; 超伝導量子干渉素子) による帯磁率の測定から得られたものである。

5 その結果が表 7 および表 8 に示されている。表 7 および表 8 から、混晶割合が大きくなる (濃度が高い) ほど強磁性転移温度が上昇する傾向が見られ、混晶割合にほぼ比例して増加する。この関係を第 17 図に示す。また、スピン間の強磁性的相互作用も遷移金属元素濃度の増加に伴って増大することが分かる。

(表 7)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	5	1.05	90
Cr	5	2.85	160
Mn	5	4.00	110

(表 8)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度 (at%)	磁気モーメント (μ_B)	強磁性転移温度 (度 K)
V	25	1.88	690
Cr	25	2.94	860
Mn	25	3.96	-280 (反強磁性)

20 前述のように、V、Cr、または Mn は、電子スピン $s = 1, 3/2, 2$ をもつ高スピン状態となり、この表 7 および表 8、ならびに第 17 図からも明らかな

1 ように、その濃度を変化させることにより、強磁性的なスピン間相互作用と強磁性転移温度を調整し、制御することができることが分かる。なお、強磁性転移温度は、300度K以上になるようにすることが、実用上好ましい。

5 さらに、本発明者らは、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上混晶させることにより、ホールや電子の状態を調整できると共に、それぞれの磁気特性を併せもたせることができることを見出した。例えば、V、CrやMnとその他の反強磁性のFeを混晶させ、VとFe、CrとFe、MnとFeを合わせて25at%とし、 $V_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ のxを種々変化させた。その結果、第18図に示されるように、強磁性転移温度
10 を大きく変化させることができ、 $x=0.12$ で0度Kとすることができ、 $x=0\sim0.12$ の範囲を選定することにより、所望の強磁性転移温度に設定することができる。

また、CrやMnとFeを同様に合わせて25at%混晶させ、 $Cr_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ や $Mn_{0.25-x}Fe_xGa_{0.75}N$ のxを種々変化させることが
15 できる。また、図示されていないが、磁気モーメントについても両者の混合割合に応じた磁気モーメントが得られる。

前述の各例は、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の反強磁性の遷移金属元素を1種以上ドーピングすることにより、その強磁性特性を変化させたが、
20 n型ドーパントまたはp型ドーパントをドーピングしても、同様にホールまたは電子の量を変化させることができ、その強磁性状態を変化させることができる。

この場合、n型ドーパントまたはp型ドーパントは、GaNの伝導帯や価電子帯に入り、その近くにある遷移金属元素のd電子に作用するため、必ずしもドー

1 ピングされたドーパントがそのまま全て作用することにはならないが、d 電子に
作用することにより、その強磁性状態を変化させ、強磁性転移温度にも変化を与
える。

5 例えば、n 型ドーパントをドーピングすることにより、電子を供給したことになり、
V、Cr や Mn を混晶させながら n 型ドーパントをドーピングすることは、前述の V、
Cr や Mn にさらに Fe を添加するのと同様の効果が得られ、Mn と共に p 型ド
ーパントをドーピングすることは、前述の Mn に Cr を添加するのと同様の効果が得
られる。

10 例えば、n 型ドーパントまたは p 型ドーパント（電子またはホール）のドーピ
ングによる（反強磁性スピングラス状態の全エネルギー）－（強磁性状態の全エ
ネルギー）＝ ΔE 、の変化が顕著である Cr を GaN に混晶させた例で、不純物
をドーピングしたときの不純物濃度（at%）に対する ΔE の関係を第 19 図に示
す。

15 このように、ホールの導入により強磁性が安定化し、一方、電子ドーピングにより
強磁性が消失するので、その強磁性特性を調整することができる。V、Mn など
の遷移金属元素は、元々強磁性を示し、反強磁性スピングラス状態との間でこれ
ほど大きな変化はないが、同様の強磁性状態を変化させることができ、強磁性転
移温度を調整することができる。

20 なお、このドーパントによる調整は、前述の遷移金属を混晶する調整と異なり、
磁気モーメントそのものは GaN に混晶させた遷移金属の種類により定まる値を
維持する。

n 型ドーパントとしては、Si、Ge もしくは O を使用することができ、ドー

1 ピングの原料としては、これらの窒化物を使用することもできる。また、ドナー濃度としては、 $1 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ 以上であることが好ましい。例えば、 $10^{20} \sim 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 程度にドーピングすれば、前述の混晶割合の1～10%程度に相当する。

5 また、p型ドーパントとしては、前述のようにMg、Be、またはCを用いることができる。この場合、p型ドーパントはドーピングしにくい、n型ドーパントを同時に僅かにドーピングすることにより、p型濃度を大きくすることができる。

10 本発明者らは、さらに、窒化物III-V族系化合物に混晶させる遷移金属がVかCrかMnかにより、その透過する最小の波長が異なり、V、Cr、またはMnの少なくとも1種とその他の遷移金属元素を1種類以上混晶することにより、その透過する光の最小波長を調整することができ、所望の波長以下の光をカットする光フィルタを形成することができることを見出した。

15 すなわち、所望の波長の光を透過させる窒化物III-V族系強磁性化合物が得られる。V、Cr、またはMnを25at%GaNに混晶させたときの透過する光の最小波長は表9に示す通りになった。

(表9)

遷移金属の種類	遷移金属の濃度(at%)	最小波長(nm)
GaN : V	25	400
GaN : Cr	25	390
GaN : Mn	25	380

すなわち、この例によれば、所望の波長の光に対して、透明な強磁性磁石を得ることができる。

以上のように、本発明によれば混晶される金属元素自身などにより導入されたホールまたは電子の運動エネルギーによって、全エネルギーを変化させることができ、その全エネルギーを低下させるように導入するホールまたは電子を調整しているため、強磁性状態を安定化させることができる。

また、導入されるホールまたは電子によって金属原子間の磁氣的相互作用の大きさおよび符号が変化し、そのホールまたは電子によってこれらを制御することにより、強磁性状態を安定化させることができる。

前述の例では、II-VI族またはIII-V族系化合物の薄膜を成膜する方法として、MBE（分子線エピタキシー）装置を用いたが、MOCVD（有機金属化学気相成長）装置でも同様に成膜することができる。この場合、Zn、Cd、Ga、In、Alや遷移金属などの金属材料は、例えば、ジメチル亜鉛、ジメチルガリウム、ジメチルインジウム、ジメチルアルミニウムなどの有機金属化合物として、MOCVD装置内に導入する。このようなMBE法やMOCVD法などを用いれば、非平衡状態で成膜することができ、所望の濃度で遷移金属元素などをドーピングすることができる。

成膜の成長法としては、これらの方法に限らず、Zn硫化物（セレン化物）固体、遷移金属元素金属または硫化物（セレン化物）の固体、または、Ga、In固体、遷移金属元素金属または化合物の固体、Ga窒化物固体、Al窒化物固体をターゲットとし、活性化したドーパントを基板上に吹きつけながら成膜するレーザアブレーション法でも薄膜を成膜することができる。

1 さらに、遷移金属元素やそのカルコゲン化合物を原料としてドーピングする場合、
ラジオ波、レーザ、X線、または電子線によって電子励起して原子状にするECR
Rプラズマを用いることもできる。n型ドーパントやp型ドーパントでも同様に
ECRプラズマを用いることができる。このようなECRプラズマを用いること
5 により、原子状にして高濃度までドーピングすることができるというメリットがある。

産業上の利用可能性

本発明によれば、II-VI族または非窒化物III-V族系化合物にVまたはCrの
少なくとも1種を含有させるだけで、または、窒化物III-V族系化合物にV、C
10 r、またはMnの少なくとも1種を含有させるだけで強磁性単結晶が得られるた
め、すでに実現しているn型およびp型の透明電極として使用されているZnO
や透明伝導酸化物(TCO)、光ファイバと組み合わせることにより、量子コン
ピュータや大容量光磁気記録、また、可視光から紫外領域に亘る光エレクトロニ
クス材料として、高性能な情報通信、量子コンピュータへの応用が可能となる。

15

20

請 求 の 範 囲

1. ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるII-VI族またはGaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるIII-V族系化合物において、VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がII族またはIII族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とするII-VI族またはIII-V族系単結晶強磁性化合物。

2. さらに、Ti、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属が混晶を形成してなることを特徴とする請求の範囲第1項記載の単結晶強磁性化合物。

3. GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるIII-V族系化合物において、V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属がIII族元素を置換して混晶を形成してなることを特徴とするIII-V族系単結晶強磁性化合物。

4. さらに、Ti、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属が混晶を形成してなることを特徴とする請求の範囲第3項記載の単結晶強磁性化合物。

5. n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方がドーピングされてなることを特徴とする請求の範囲第1項ないし4のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物。

6. ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるII-VI族、または、GaAs、InAs、InP、またはGaP

1 からなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属

5 素、または、

(3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ドーパントの少なくとも一方のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または

(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とするⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系単結晶強磁性化合物の強

10 磁性特性の調整方法。

7. ZnTe、ZnSe、ZnS、CdTe、CdSe、またはCdSからなる群から選ばれるⅡ－Ⅵ族、または、GaAs、InAs、InP、またはGaPからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) VまたはCrからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

15 (2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Mn、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、のいずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および／または強磁性転移温度を調整することを特徴とするⅡ－Ⅵ族またはⅢ－Ⅴ族系単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

20 8. GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるⅢ－Ⅴ族系化合物に、

(1) V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属

1 元素、

(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、
またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素、ま
たは、

5 (3) 前記(1)または(2)の遷移金属元素と、n型ドーパントまたはp型ド
ーパントの少なくとも一方のいずれかを添加し、前記(1)、(2)、または
(3)の元素の添加濃度の調整により強磁性特性および/または強磁性転移温度
を調整することを特徴とするIII-V族系単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整
方法。

10 9. GaN、AlN、InN、またはBNからなる群から選ばれるIII-V族系化
合物に、

(1) V、Cr、またはMnからなる群から選ばれる少なくとも1種の遷移金属元素、

(2) 前記(1)の遷移金属元素、およびTi、Fe、Co、Ni、Cu、Rh、
またはRuからなる群から選ばれる少なくとも1種のその他の遷移金属元素のい

15 ずれかを添加し、これらの添加金属元素の組合せにより強磁性特性および/また
は強磁性転移温度を調整することを特徴とするIII-V族系単結晶強磁性化合物の
強磁性特性の調整方法。

10. 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、強磁性のエネルギー状態を調整す
るとともに、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子による運動エネ
20 ルギーによって全エネルギーを低下させることにより強磁性状態を安定化させる
ことを特徴とする請求の範囲第6項ないし9のいずれかに記載の単結晶強磁性化
合物の強磁性特性の調整方法。

1 1 1. 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御することにより強磁性状態を安定化させることを特徴とする請求の範囲第6項ないし9のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

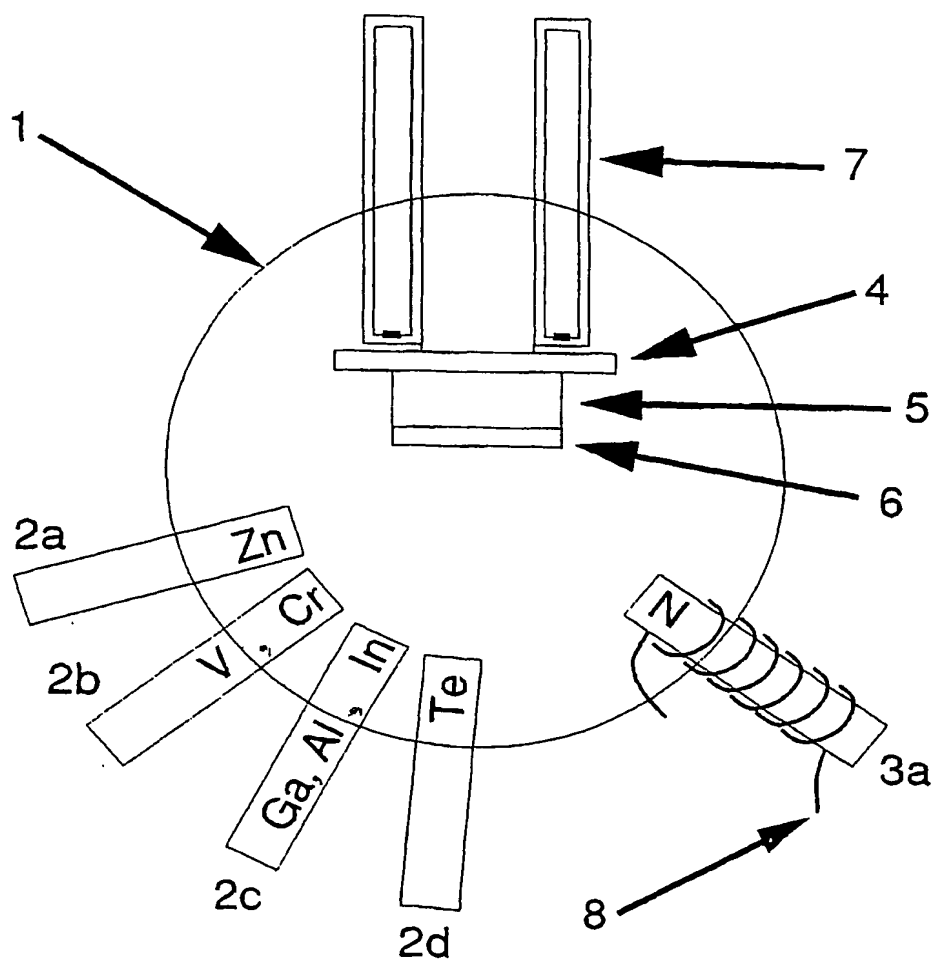
5 1 2. 前記(2)の遷移金属元素を混晶させ、該金属元素自身により導入されたホールまたは電子によって、金属原子間の磁氣的相互作用の大きさと符号を制御するとともに、該金属元素の混晶による光の透過特性を制御することにより所望の光フィルタ特性を有する化合物とすることを特徴とする請求の範囲第6項ないし9のいずれかに記載の単結晶強磁性化合物の強磁性特性の調整方法。

1 0

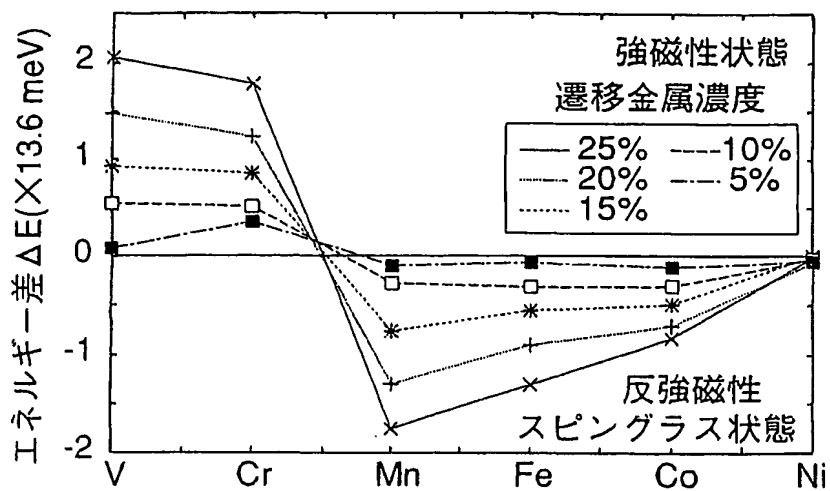
1 5

2 0

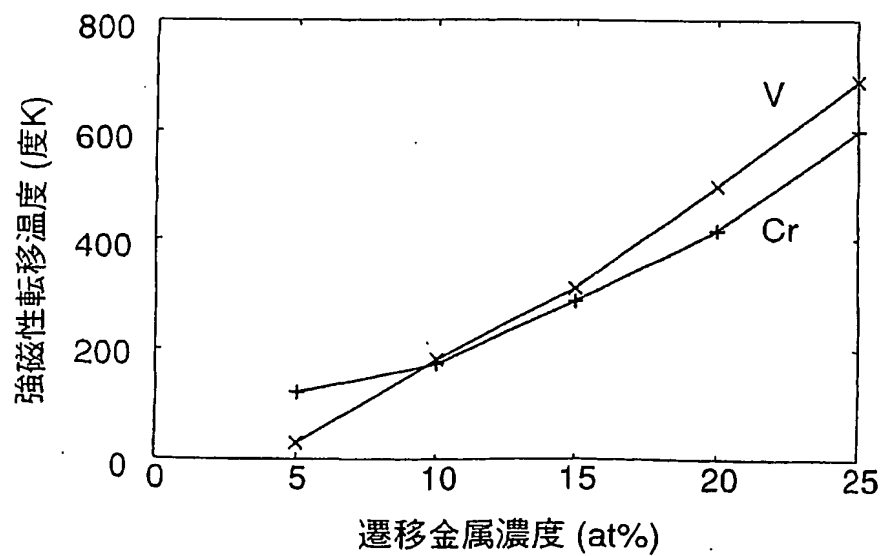
第 1 図



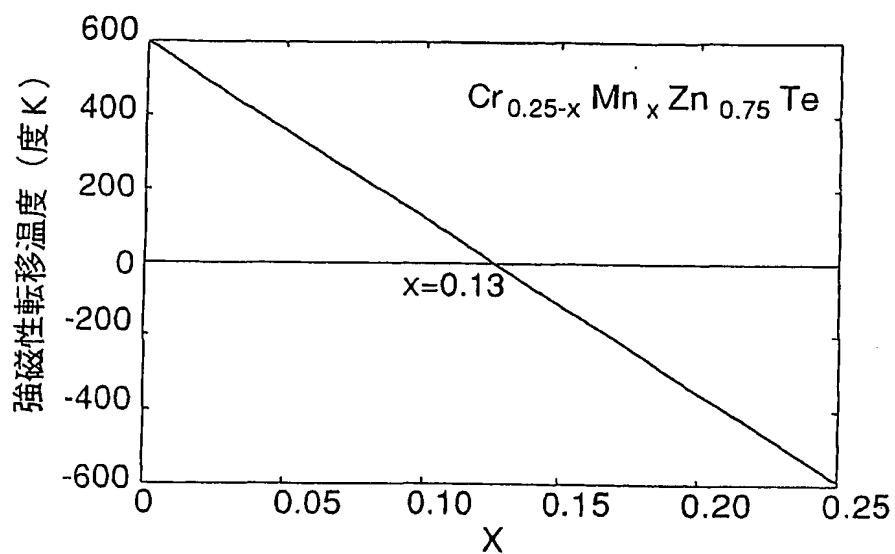
第2図



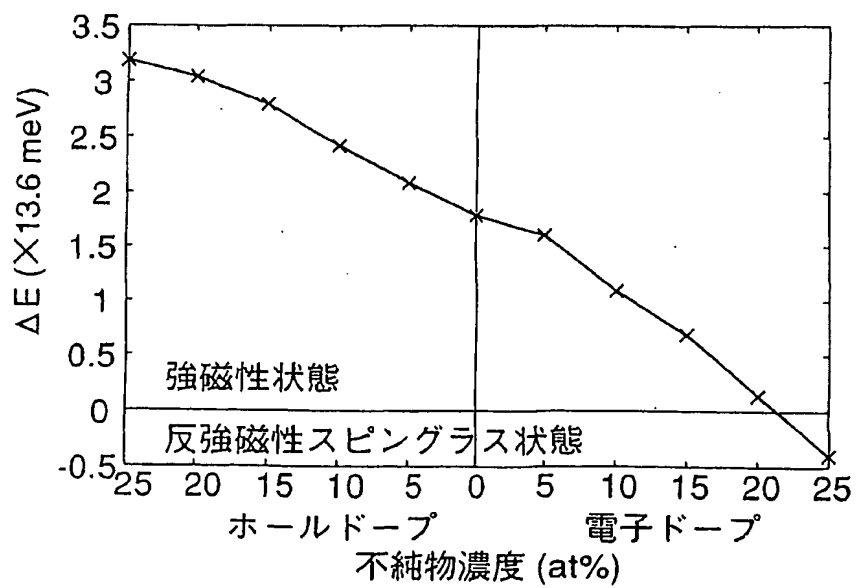
第3図



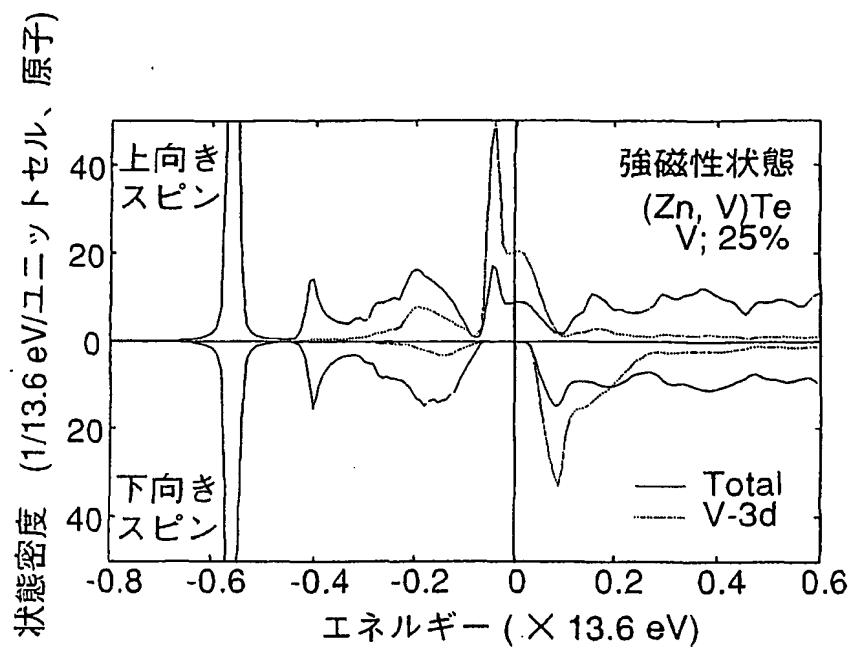
第4図



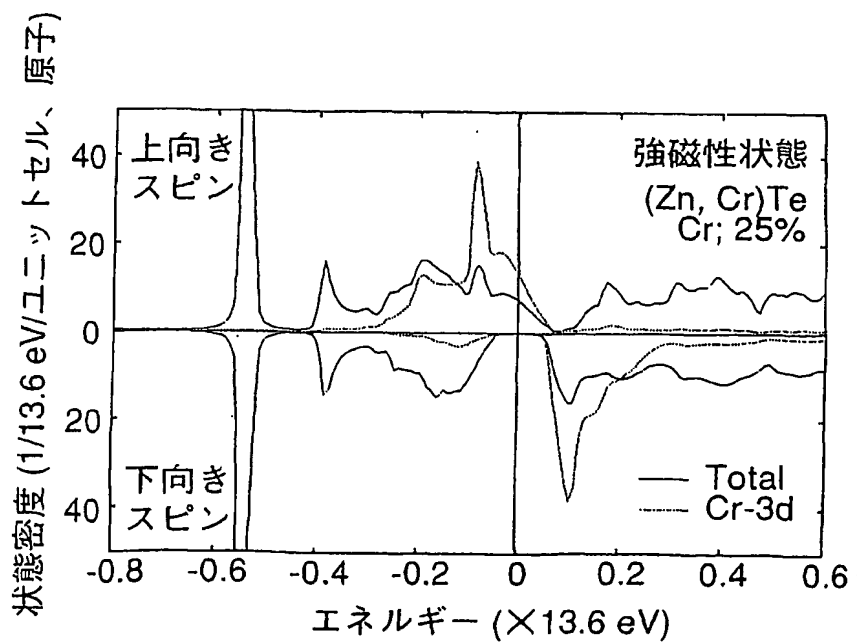
第5図



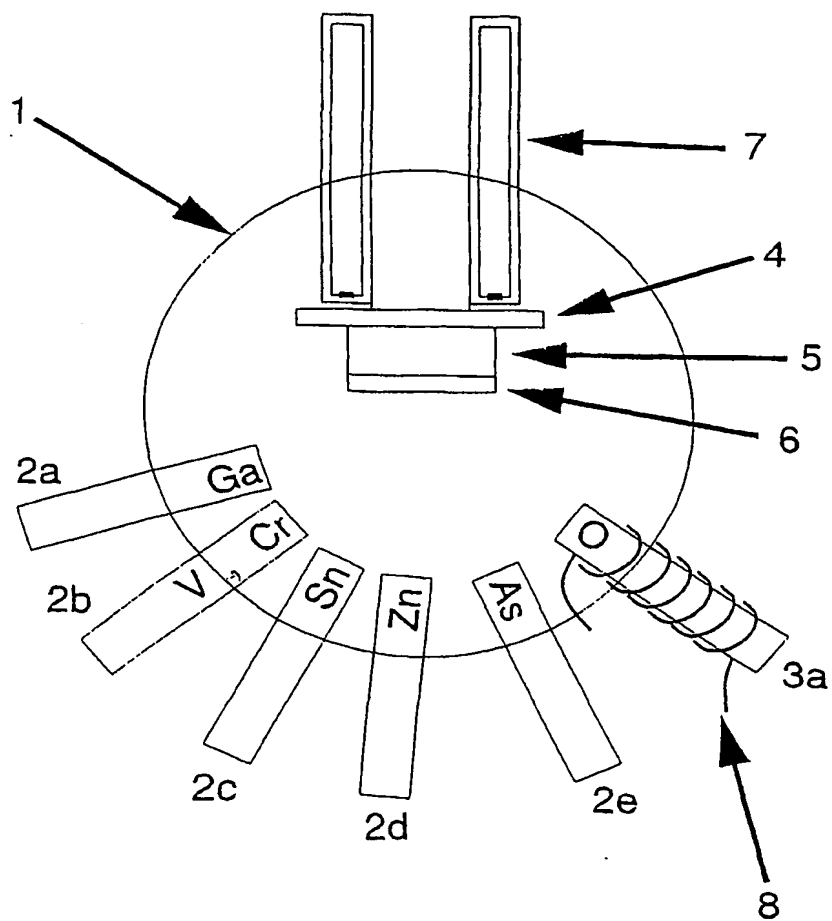
第6図



第7図

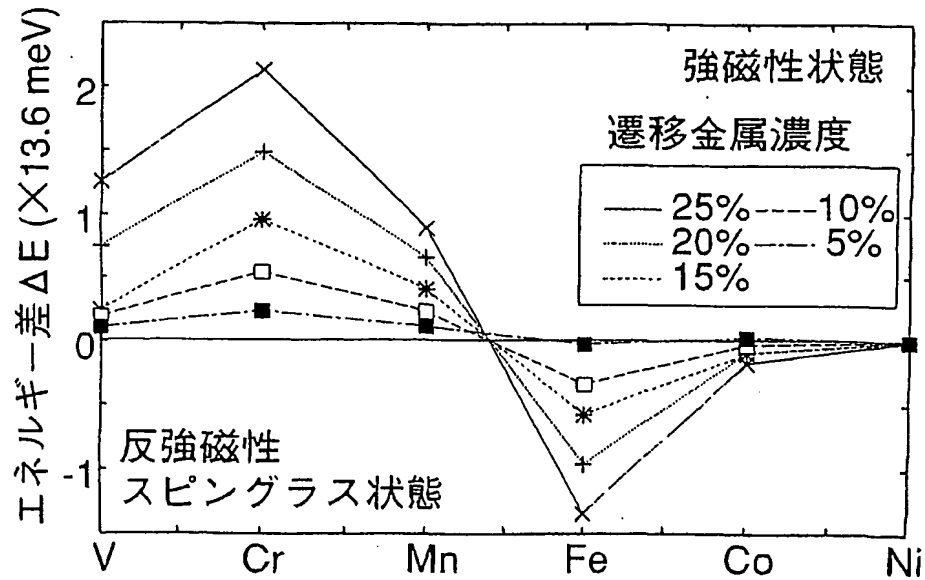


第 8 図

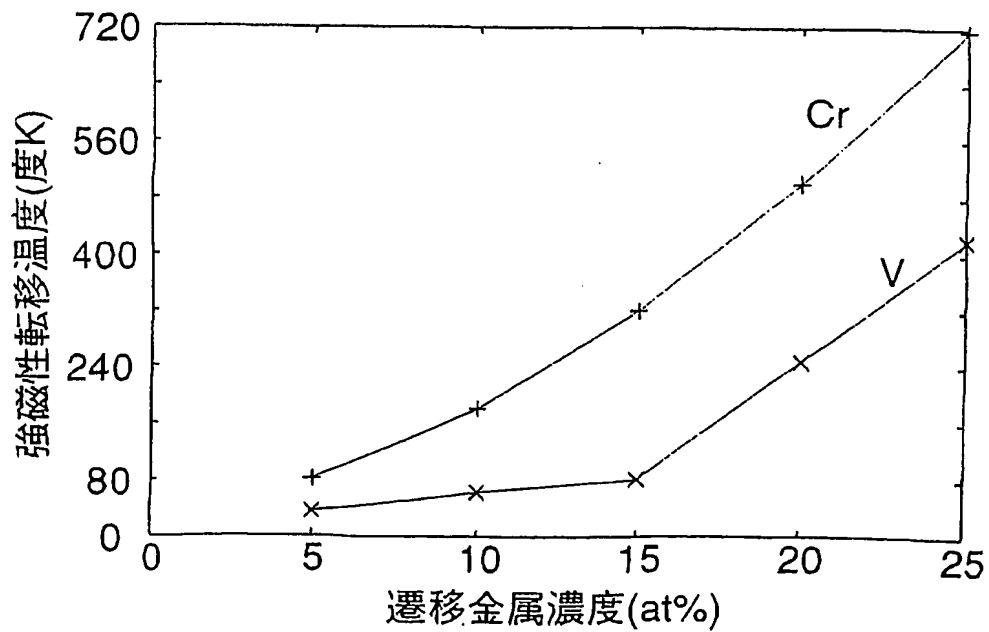


第9図

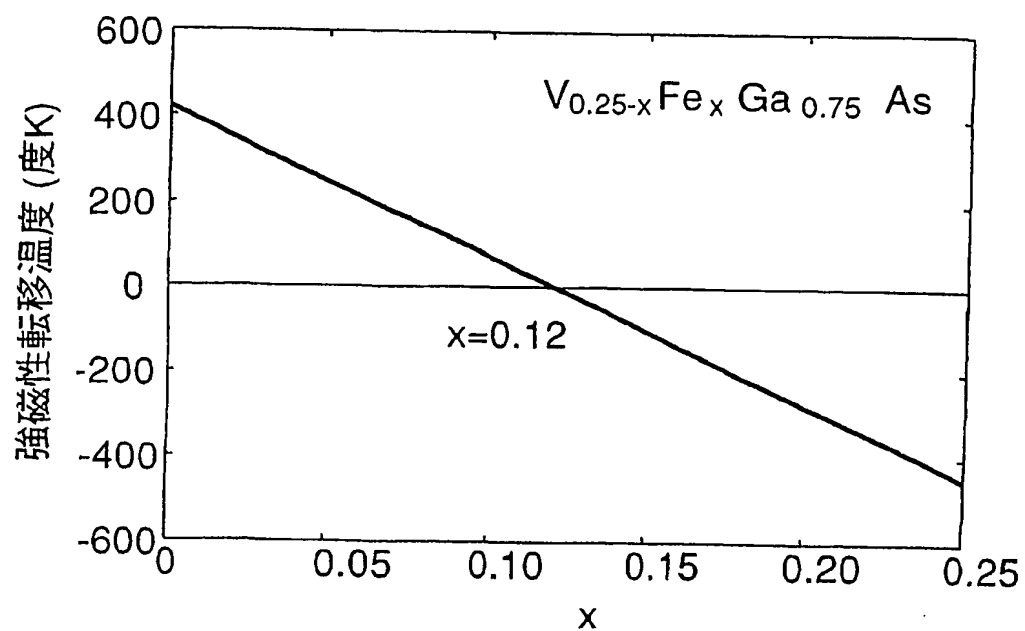
遷移金属をドーピングしたGaAsにおける強磁性状態の安定性



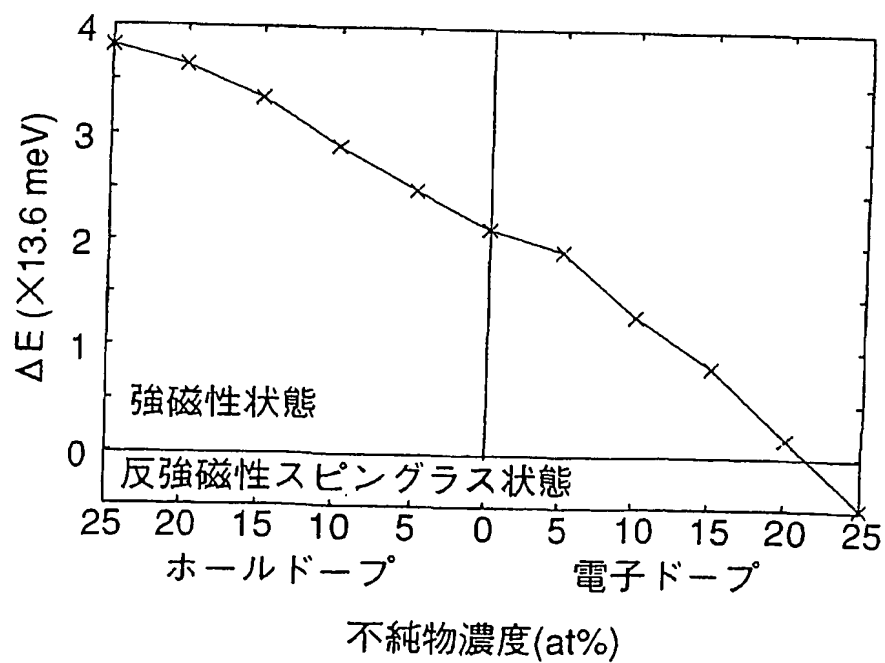
第10図



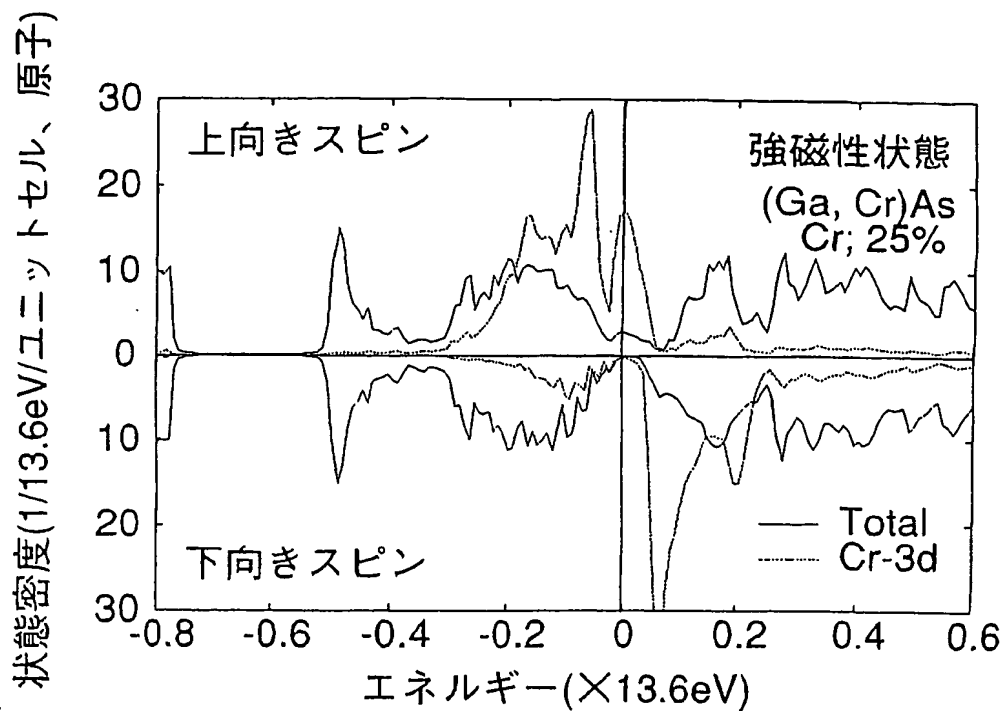
第11図



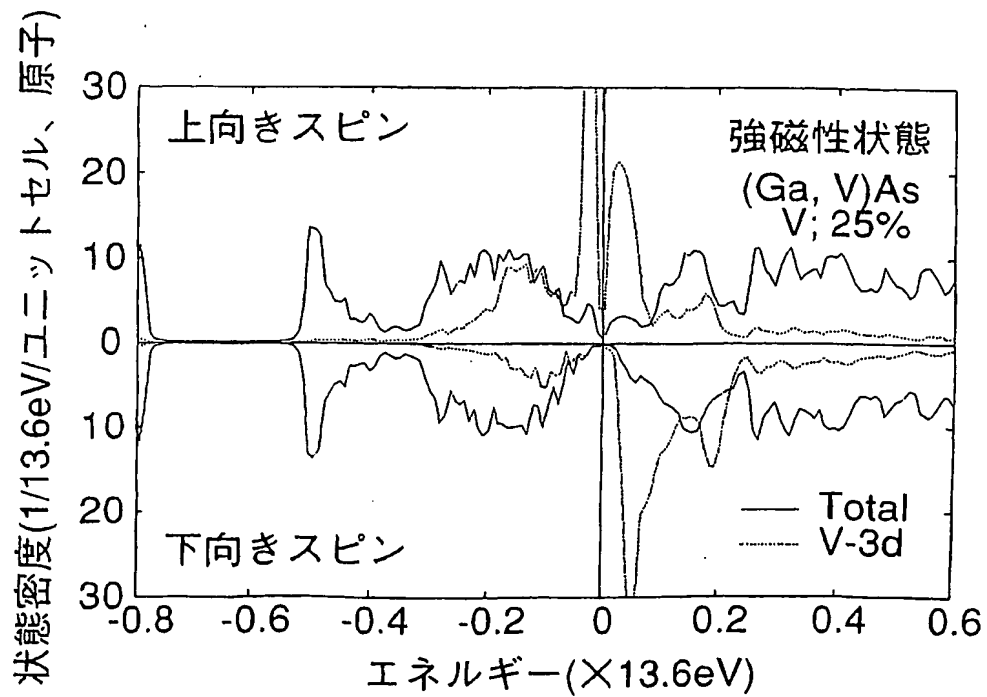
第12図



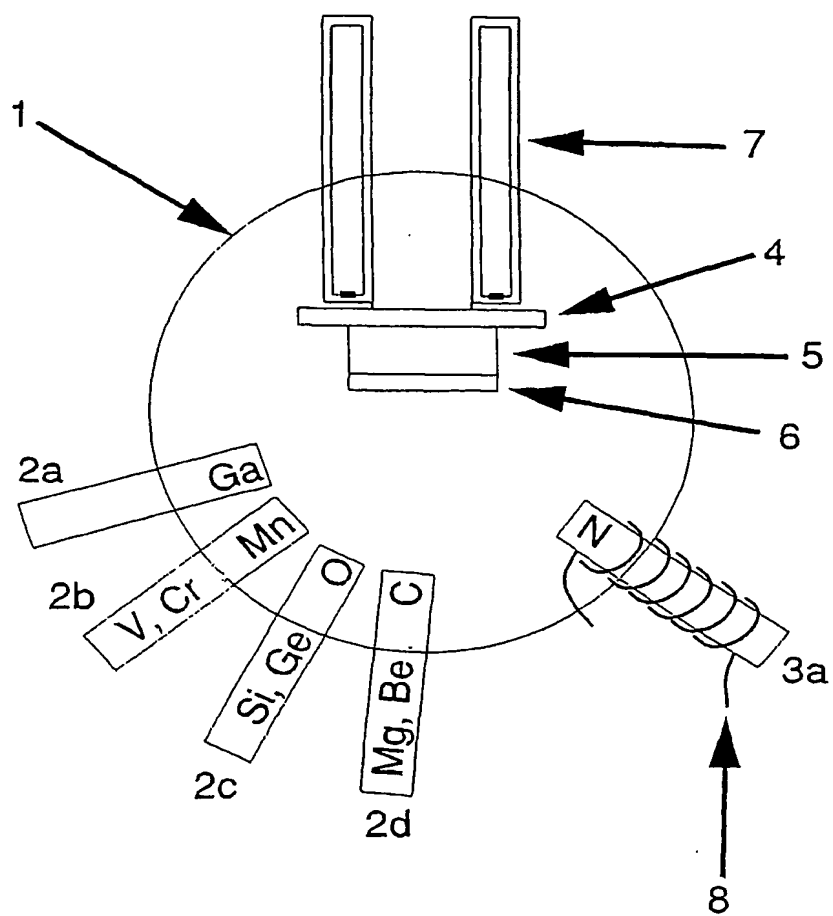
第13図



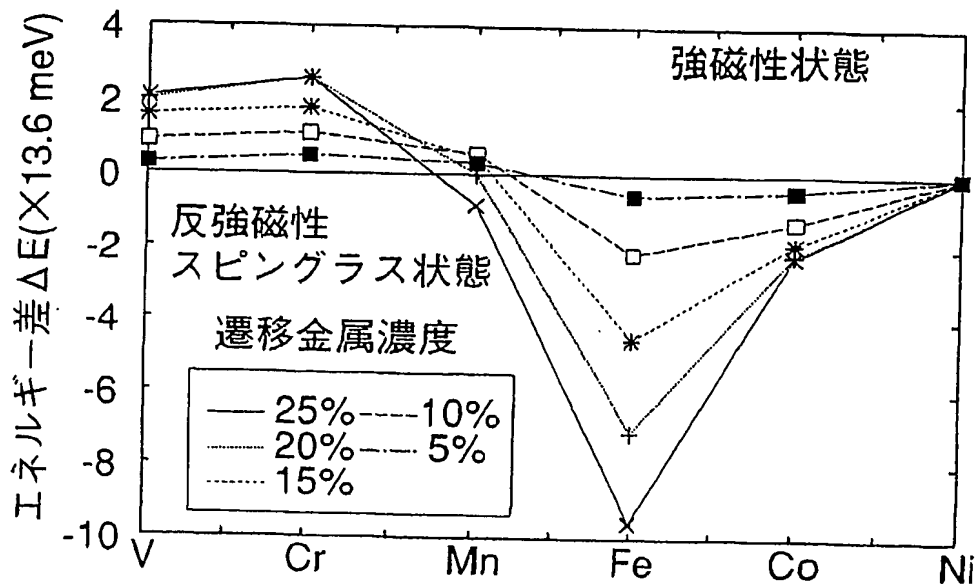
第14図



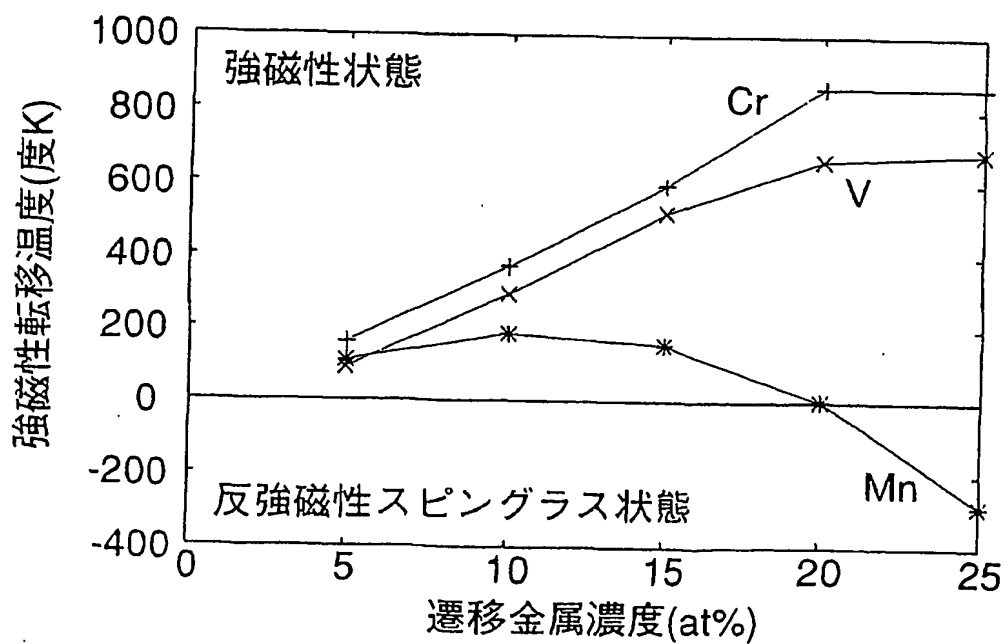
第 15 図



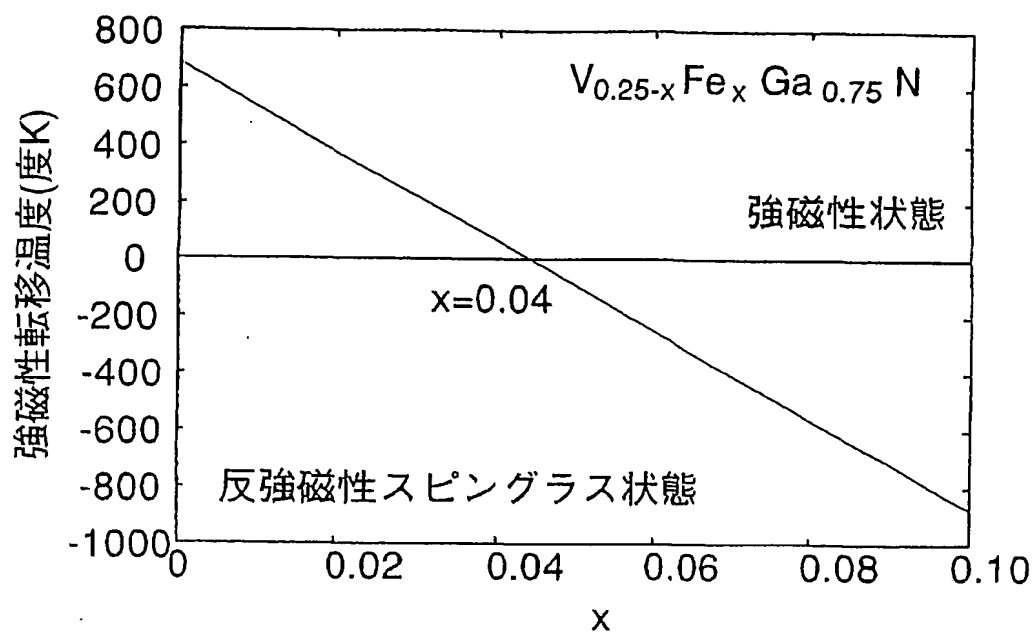
第16図



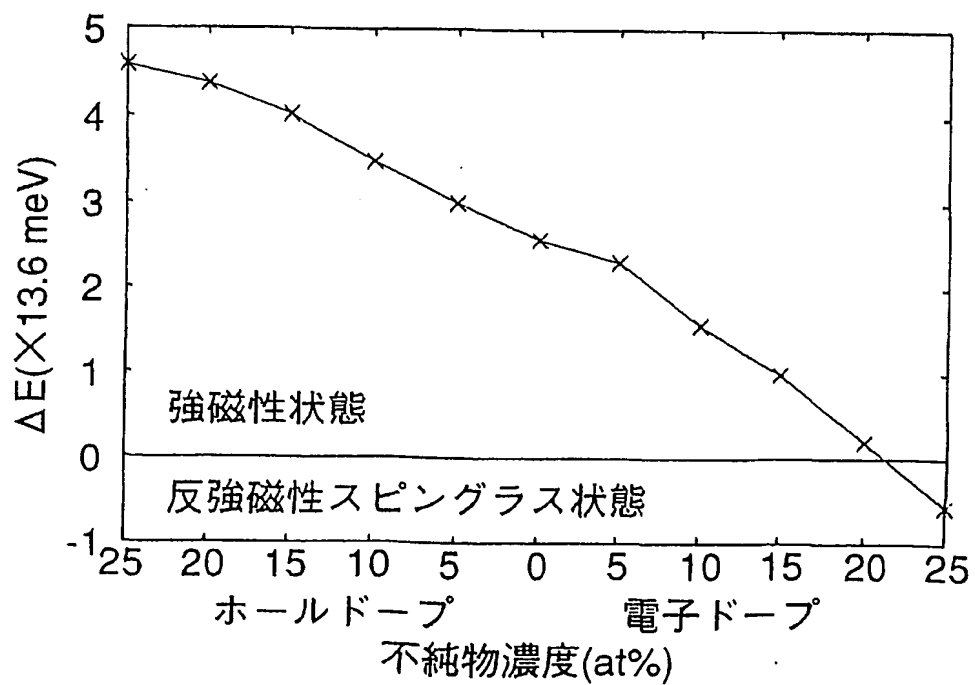
第17図



第18図

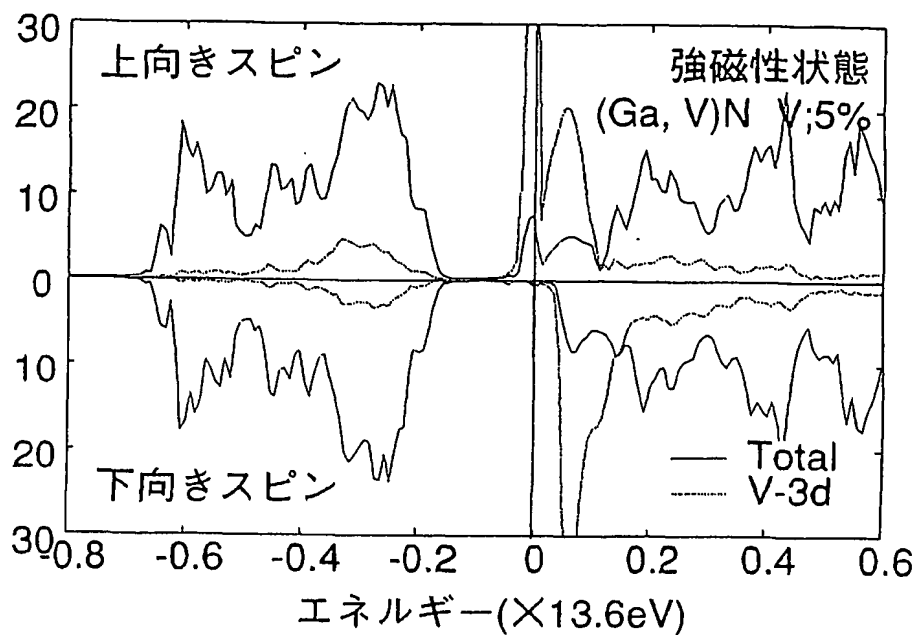


第19図



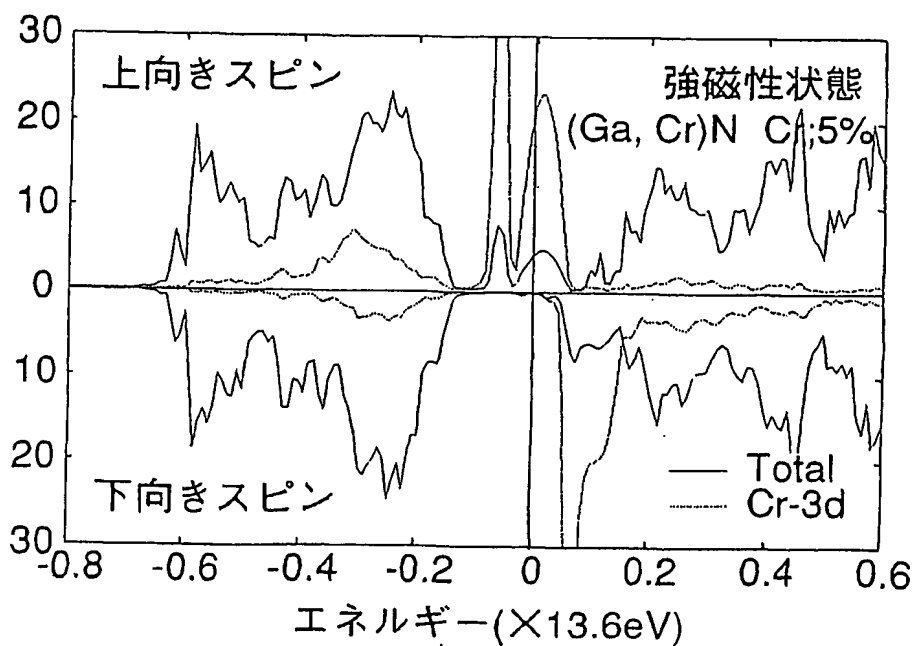
第20図

状態密度(1/13.6eV/ユニットセル、原子)



第21図

状態密度(1/13.6eV/ユニットセル、原子)



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01889

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C30B29/48, C30B29/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1926-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2002
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2002	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CAS ONLINE, WPI, JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	J. KREISSL et al., Vanadium centers in ZnTe crystals. II. Electron paramagnetic resonance. Physical Review B condensed matter. 15 January, 1996 (15.01.96), Vol.53, No.4, pages 1917 to 1926 Page 1917, left column, lines 11 to 15; right column, lines 5 to 7; page 1918, left column, line 24 to right column, line 5	1-2,6-7,10-12 3-5,8-9
X A	Tomaz WOJTOWICZ et al., Excitons in novel diluted magnetic semiconductor quantum structures. Thin Solid Films. 11 September, 1997 (11.09.97), Vol.306, No.2, pages 271 to 282 Page 272, left column, line 4 to page 237, left column, line 2	1-2,6-7,10-12 3-5,8-9

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
04 April, 2002 (04.04.02)

Date of mailing of the international search report
16 April, 2002 (16.04.02)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP02/01889

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP, 55-44721, A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 29 March, 1980 (29.03.80), Claim 2 (Family: none)	1, 5-7, 10-12 2-4, 8-9
X A	JP, 51-21196, A (Director General of National Research Institute for Science and Technology Agency), 20 February, 1976 (20.02.76), Claim 1 (Family: none)	1, 6-7, 10-12 2-5, 8-9
A	JP, 2001-291714, A (K.K. Arubakku), 19 October, 2001 (19.10.01), (Family: none)	3-5, 8-12
A	T. DIETL et al., Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science. 11 February, 2000 (11.02.00), Vol.287, pages 1019 to 1022	3-5, 8-12

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C30B29/48, C30B29/40

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C30B1/00-35/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2002年
日本国登録実用新案公報 1994-2002年
日本国実用新案登録公報 1996-2002年

国際調査で利用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)
CAS ONLINE, WPI, JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J. KREISSL et al. Vanadium centers in ZnTe crystals. II. Electron paramagnetic resonance. Physical Review B condensed matter. 15 January 1996, Vol. 53, No. 4, p. 1917-1926 第1917頁左欄第11-15行, 同頁右欄第5-7行, 第1918頁左欄第24行-同頁右欄第5行	1-2, 6-7, 10-12 3-5, 8-9

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
04.04.02

国際調査報告の発送日 16.04.02

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
平塚 政宏

4G 2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	Tomasz WOJTOWICZ et al. Excitons in novel diluted magnetic semiconductor quantum structures. Thin Solid Films. 11 September 1997, Vol. 306, No. 2, p. 271-282 第272頁左欄第4行-第273頁左欄第2行	1-2, 6-7, 10-12
A		3-5, 8-9
X	JP 55-44721 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 1980. 03. 29 請求項2 (ファミリーなし)	1, 5-7, 10-12
A		2-4, 8-9
X	JP 51-21196 A (科学技術庁金属材料技術研究所長) 1976. 02. 20 請求項1 (ファミリーなし)	1, 6-7, 10-12
A		2-5, 8-9
A	JP 2001-291714 A (株式会社アルバック) 2001. 10. 19 (ファミリーなし)	3-5, 8-12
A	T. DIETL et al. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science. 11 February 2000, Vol. 287, p. 1019-1022	3-5, 8-12

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record.**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☒ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.